

(The English Partial translation of Japanese Patent Publication
No. 50-40629)

The Japanese Patent Office

Patent Publication

Publication No. 50-40629

Publication date: April 14, 1975

Japanese Patent Application No. 48-91323

Filing date: August 16, 1973

Title of the Invention : Resin Composition for Powder Coatings

Inventor(s): Kazuyoshi MARUYAMA, et al

Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS, INC.

1. Title of the Invention

Resin Composition for Powder Coatings

2. Claim

A resin composition for powder coatings comprising 50 to 95 wt% of a polyester having a phenolic hydroxyl group at a terminal of its molecule and a softening point of 70 to 150°C and 5 to 50 wt% of a polyepoxy compound.



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-40629

④ 公開日 昭50.(1975) 4. 14

② 特願昭 48-91323

② 出願日 昭48.(1973) 8. 16

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6790 48

6737 48 7195 45

7045 48

⑤ 日本分類

24B18/5.1

24B1C04

24B1D22

2615D102

⑤ Int. Cl²

C09D 3/66

C08G 63/764

C09D 5/00

C09D 5/40

昭和48年8月16日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

フタイトリポリウレタン樹脂組成物
粉体塗料用樹脂組成物

2. 発明者

住所 大阪府泉大津市東助松3-3-31

氏名 丸山 一 芳 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

名称 (288)大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 勝 巳

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通

(2) 願書原本 1 通

明 細 書

1. 発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

分子の末端にフェノール性水酸基を有する軟化点70～150℃のポリエステル50～95重量%とポリエポキシ化合物5～50重量%を含む粉体塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は粉体塗料に使用する熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

粉体塗料は衆知の如く、通常樹脂成分、顔料及びその他の添加剤等を加熱して溶融混練した後、冷却して得られる固形物を粉砕して製造される。従つて使用する樹脂成分が熱硬化性の場合、その樹脂成分は溶融混練時には安定であるが、逆に塗装後の焼付工程では加熱により十分に硬化し

なければならないという厳しい性能が要求される。このため通常溶剤系塗料に用いられるアルキッド樹脂あるいはオイルフリーアルキッド樹脂とメラミン樹脂の如きアミノ樹脂から成る組成物を用いた場合、一般に樹脂の軟化点が低いため粉体塗料は貯蔵中にブロッキングを起し易い。また軟化点の高いものを用いた場合これらは溶融混練中にゲル化し易いため粉体塗料の製造が極めて困難であり、また粉体塗料が得られたとしてもゲル化時間が短いため塗膜が平滑化する前に硬化し粒状形態を残すことになるので平滑性、光沢を欠き実用的ではない。

本発明者等は、これらの点に鑑み研究の結果、分子の末端にフェノール性水酸基を有するポリエステルとポリエポキシ化合物から成る組成物が粉体塗料用の樹脂組成物として要求される性能、即ち粉体塗料の調製の際の80～120℃の溶融混練温度では、十分な安定性を有し、且つ粉体塗

料として使用する際の150～250℃の焼付温度では十分に架橋硬化すること、しかも得られる塗膜が極めて平滑で光沢があり、且つ機械的物性に極めて優れていることを見出し、本発明に至つた。

即ち本発明は、分子の末端に遊離のフェノール性水酸基を有する軟化点（環球法による、以下同じ）70～150℃のポリエステル50～95重量%（以後単に%で示す）とポリエポキシ化合物5～50%を含む組成物に関するものである。

ここで言う末端に遊離のフェノール性水酸基を有するポリエステルとは、フェノール性水酸基とカルボキシル基またはアルコール性水酸基とを有する化合物をポリエステルの出発原料の一部として使用することにより得られるポリエステルのことである。このポリエステルは分子構造が直鎖の場合より分岐の方が好ましい。かかるポリエステル中

かかるポリエステルの製造するには、フェノール性水酸基のエステル化反応速度が極めて遅いため、通常のオイルフリーアルキッド樹脂の製法と同様、上記化合物を他のポリエステル原料と共に溶剤法または溶液法により一度に反応させる方法を採用することができる。しかし反応時間の点あるいはポリエステル分子の末端にフェノール性水酸基を効率よく導入できる点から、フェノール性水酸基を有しない原料からあらかじめ中間体ポリエステルの製造し、そのポリエステル中に含まれるアルコール性水酸基またはカルボキシル基に、フェノール性水酸基とカルボキシル基またはアルコール性水酸基を有する化合物をそれぞれエステル化反応させる方法が好ましい。

上記ポリエステルの製造原料であるフェノール性水酸基とカルボキシル基またはアルコール性水酸基を有する化合物としては、例えばオルソー、メター、パラオキシ安息

に含まれるフェノール性水酸基は併存するポリエポキシ化合物のエポキシ基と硬化反応するものである。その量は、少なすぎると塗膜の機械的機能が低下する傾向にあるし、一万多過ぎると塗膜の平滑性が低下するし、また過度の架橋により機械的機能が低下する傾向にあるので、通常はフェノール性水酸価30～200tOH%/gであり、より好ましくは50～150 KOH%/gの範囲が適当である。このポリエステルにはフェノール性水酸基の他にカルボキシル基も含まれていて良いが、カルボキシル基はポリエポキシ化合物と反応する結果、塗膜の平滑性、光沢が低下するので、その量をフェノール性水酸基の量より低く抑えるべきであり、好ましくは酸価10 KOH%/g以下にするのが適当である。またその軟化点は、粉体塗料が貯蔵中にケーキングしないよう通常70～150℃、好ましくは90～130℃の範囲が適当である。

香酸、これら酸の置換アルキルエステル、4,4'-ビス（ヒドロキシフェニル）ブチリクアシッドの如きジフェノール酸、ビスフェノールA 1モルとアルキレンオキサイド1モルとの付加物等を使用できる。これらのうち耐熱性、耐熱性の点でパラオキシ安息香酸が最も好ましい。これら化合物と併用する他のポリエステル原料とは周知のアルコール成分とカルボン酸成分のことである。アルコール成分としては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、グリシジルデカノエート、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等を使用できるし、またカルボン酸成分としては例えばフタル酸、イソフタル酸、テレ

フタル酸、これら酸の低級アルキルエステル、アジピン酸、セバチン酸、コハク酸、ドデシニル無水コハク酸、ダイマー酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、安息香酸、パラタージアリブチル安息香酸、脂肪酸等を使用できる。

またポリエポキシ化合物とは分子中にエポキシ基を2ヶ以上含有する化合物のことで、それには例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリオールエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多価カルボン酸型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂等が含まれる。これらのうち最も好ましいものは、トリアジン型エポキシ樹脂のトリグリシジルイソシアヌレートである。

本発明組成物は既述のポリエステルとポリエポキシ化合物とから成り、その配合比は通常50～95%：5～90%であり、より好ましくは70～90%：30～10%の範囲である。かかる組成物は軟化点が70～150℃程度で

あつて、容易に溶融するが、また常温では勿論溶融後温度でも極めて安定である。また溶融後冷却した固形物は粉碎し易く、塗装後150～250℃程度の焼付けにより硬化する。その場合アミン系等の公知の硬化剤を添加して硬化を促進することができる。更に塗料が溶融しレベリングするのに要する安定性を備えているため、硬化する前に充分レベリングするので、得られる塗膜は極めて平滑で光沢に優れている。

粉体塗料を調製するには、組成物に顔料、流動調整剤等の添加剤を混合するのであるが、その混合に当つては予め溶融した組成物に添加剤を配合する方法でもよいし、また組成物の溶融と添加剤の配合とを同時にする方法でもよい。得られる粉体塗料は静電塗装法、流動浸漬法、浴射法、静電流動浸漬法等の周知のいずれの方法によつても塗装することができる。

以下に本発明を実施例に従つて説明する。文中部は重量部を示す。

実施例 1

温度計、攪拌器、遠流冷却器を備えた反応器中にネオペンチルグリコール14.90部、無水トリメリット酸11.88部、ビスヒドロキシエチルテレフタレート4.617部、イソフタル酸2.676部を仕込み、窒素ガス気流中で生成する水を除去しながら160℃から220℃まで5時間で昇温後、更に220℃に8時間加熱して軟化点106℃、アルコール性水酸基価78.5 KOH_{mg/g}、酸価7.3 KOH_{mg/g}のポリエステルを得た。このポリエステルに11.11部のパラオキシ安息香酸を加え、220℃で6時間加熱して、軟化点113℃、フェノール性水酸基価約70 KOH_{mg/g}、酸価6.2 KOH_{mg/g}のポリエステルを得た。このポリエステル6.84部に、トリグリシジルイ

ソシアヌレート11.6部、酸化チタン3.0部、モダフロー（モンサント社製 流動調整剤）0.5部を加え、90℃でエクストルuderにて混練し冷却した後、200メッシュ全通の粒度に粉碎し、静電塗装にて鋼板に塗装し、200℃で30分間焼付けた。得られた塗膜は平滑で60°鏡面反射光沢93、鉛筆硬度2H-3H、ゴパン目セロテープ密着性100/100、エリクセン7 μ 以上、耐衝撃性500g \times 40cm、トルエンラビング100回異常なし、屈曲試験半径3 μ でヒビ割れなし、であつた。以上の測定結果より塗膜が平滑で、光沢、機械的性能等に優れていることは明らかである。

実施例 2

ジメチルテレフタレート28.39部、エチレングリコール13.41部、ネオペンチルグリコール8.76部、酢酸鉛0.03部を、生成するメタノールを連続的に系外に除去し

ながら、150℃から210℃まで5時間にて昇温した後、テレフタル酸34.81部、トリメチロールエタン11.91部およびジブチルチンオキサイド0.05部を加え、約240℃にて約20時間加熱して、軟化点102℃、酸価9.6 KOH_{eq}/g、アルコール性水酸基価98.4 KOH_{eq}/gのポリエステルを得た。このポリエステルにパラオキシ安息香酸23.51部を加え、220℃～240℃にて7時間加熱して、軟化点110℃、酸価8.1 KOH_{eq}/g、フェノール性水酸基価約100 KOH_{eq}/gのポリエステルを得た。このポリエステル84.9部にトリグリシジルイソシアヌレート15.1部、酸化チタン3.0部、モダフロー0.5部を加え、ヘンシエルミキサーで混合後100℃の熱ロールで混練した。この混練物を冷却後20.0メッシュ全通の粒度に粉砕し、静電塗装にて銅板に塗装し、200℃で30分間焼付けた。得られた塗膜は平滑で、60°鏡面反射光沢

テル82.6部に、トリグリシジルイソシアヌレート17.4部、酸化チタン3.0部およびモダフロー0.5部を加え、90℃のエクストルーダーにて混練し冷却した後、20.0メッシュ全通の粒度に粉砕し、静電塗装にて銅板に塗装して200℃で30分間焼付けた。得られた塗膜は平滑で、60°鏡面反射光沢98、鉛筆硬度2H-3H、ゴバン目セロテープ密着性100/100、エリクセン7_{mm}以上、耐衝撃性500g×40cm、トルエンラビング100回異常なし、屈曲試験半径3_{mm}でヒビ割れなしであつた。

97、鉛筆硬度2H-3H、ゴバン目セロテープ密着性100/100、エリクセン7_{mm}以上、耐衝撃性500g×50cm、トルエンラビング100回異常なし、屈曲試験半径3_{mm}でヒビ割れなし、であつた。

実施例3

ネオペンチルグリコール8.46部、ビスヒドロキシエチルテレフタレート42.07部、プロピレングリコール3.46部、イソフタル酸30.69部を窒素気流中で生成する水を除去しながら160℃から220℃まで5時間にて昇温後220℃にて9時間加熱して軟化点100℃、アルコール性水酸基価142.1 KOH_{eq}/g、酸価9.0 KOH_{eq}/gのポリエステルを得た。このポリエステルに26.50部のパラオキシ安息香酸を加え、220℃にて9時間加熱して、軟化点100℃、フェノール性水酸基価約110 KOH_{eq}/g、酸価7.1 KOH_{eq}/gのポリエステルを得た。このポリエス

5. 前記以外の発明者

住所 トンダマヤシ テライケダイ
大阪府 富田林市 寺池台 4-2

コンゴウダンテ
金剛団地 337-406

氏名 ショウジ 夫
東海林 章 夫

住所 ニシノミヤ マツヤマチヨウ
兵庫県 西宮市 松山町 7-2-201

氏名 ホン マ
本 間 実